

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie životního prostředí



Bc. Adam Zabloudil

Nanomateriály na bázi oxidu titaničitého

Titania-based nanomaterials

Diplomová práce

Vedoucí závěrečné práce/Školitel: doc. RNDr. Vojtěch Kubíček, Ph.D.

Praha, 2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 21. 5. 2015

Podpis

Obsah

Abstrakt	4
Abstract	5
Seznam zkratk	6
1 Teoretický úvod	7
1.1 Objev fotokatalytických vlastností oxidu titaničitého	7
1.2 Nanočástice oxidu titaničitého	8
1.3 Fotoindukované vlastnosti oxidu titaničitého	9
1.4 Metody přípravy nanočástic oxidu titaničitého	11
1.5 Metody stabilizace koloidních nanočástic	14
1.6 Povrchové modifikace oxidu titaničitého	15
1.7 Využití povrchově modifikovaných koloidních částic oxidu titaničitého	16
2 Cíl práce	17
3 Experimentální část	18
Dynamický rozptyl světla (DLS)	20
3.1 Syntéza	22
3.2 Povrchová modifikace koloidního oxidu titaničitého	27
3.3 Studium stability modifikovaného koloidního oxidu titaničitého	28
4 Diskuze a výsledky	29
4.1 Koloidní oxid titaničitý	29
4.2 Syntéza	32
4.3 Povrchové úpravy koloidního oxidu titaničitého	36
4.4 Studium stability	40
5 Závěr	42
6 Literatura	43

Abstrakt

Byl připraven koloidní oxid titaničitý s velikostí částic v intervalu 20 – 40 nm. Následně byly připraveny tři sloučeniny – kyselina methylen bis(fosfonová) H_4L^1 , kyselina 4-fosfonobutanová H_3L^2 a kyselina 4-hydroxy-4,4-difosfonobutanová H_5L^3 . Pomocí těchto tří připravených látek (H_4L^1 , H_3L^2 a H_5L^3) byl modifikován povrch koloidních nanočástic a byla zkoumána stabilita těchto systému pomocí acidobazické titrace a přidavku vápenatých iontů.

Klíčová slova: TiO_2 , nanočástice, povrchová modifikace

Abstract

Titanium dioxide colloid with a size of particles between 20 – 40 nm was prepared. Subsequently, three substances were synthesized – methylen bis(phosphonic) acid H_4L^1 , 4-phosphono-butyric acid H_3L^2 and 4-hydroxy-4,4-diphosphono-butyric acid H_5L^3 . Surface of the colloidal nanoparticles was modified using these substances (H_4L^1 , H_3L^2 and H_5L^3). Then stability of these systems was studied using acid-base titration and addition of calcium ions.

Keywords: TiO_2 , nanoparticles, surface modification

Seznam zkratk

AAS	atomová absorpční spektrometrie
AFM	mikroskopie atomárních sil
BP	bis(fosfonát)
DLS	dynamický rozptyl světla
EA	elementární analýza
MS	hmotnostní spektrometrie
NMR	spektroskopie nukleární magnetické rezonance
NP	nanočástice
TEM	transmisní elektronová mikroskopie

1 Teoretický úvod

Oxid titaničitý, nejdůležitější oxid titanu, se vyskytuje ve třech alotropických modifikacích – rutilu, brookitu a anatasu. Nejběžnější modifikací v přírodě a pro použití v průmyslu je rutil, na který obě zbývající modifikace při zahřívání přecházejí. (Greenwood, Earnshaw; 1993)

Oxid titaničitý je používán jako bílý pigment již dlouho. Je levný, chemicky stabilní, netoxický a neabsorbuje ve viditelné oblasti světla. Proto má bílou barvu. Chemické vlastnosti se však zcela mění při ozáření UV-paprsky. Dochází k aktivaci, která následně vyvolává chemické reakce. Tento efekt je možné pozorovat jako odlupování nátěrů či degradaci tkanin, obsahujících oxid titaničitý.

1.1 Objev fotokatalytických vlastností oxidu titaničitého

Výše uvedené vlastnosti byly zkoumány již na počátku 20. století. Příkladem je studie o fotokatalytickém rozkladu barviv pomocí oxidu titaničitého. (Goodeve, Kitchener; 1938) Bylo pozorováno, že při vystavení povrchu oxidu titaničitého UV záření dochází k tvorbě aktivních forem kyslíku (viz níže). Tyto formy mají za následek degradaci barviv, které byly s tímto povrchem v kontaktu.

Není jasné, kým a kdy byl oxid titaničitý poprvé použit k vyvolání chemické reakce. Jedna z prvních zpráv pochází z Japonska, kde Mashio a kol. v roce 1956 zkoumali „Autooxidaci za účasti oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru^a“. (Kato, Mashio; 1956) Jemně rozptýlený oxid titaničitý byl dispergován do různých organických rozpouštědel (alkoholy, uhlovodíky) a následně vystaven rtuťové lampě jako zdroji UV-záření. Byla pozorována oxidace rozpouštědel a generování peroxidu vodíku. Další zajímavou studii provedli v roce 1964 japonští vědci Kat a Masuo. Zkoumali různé krystalické formy oxidu titaničitého. Dospěli k závěru, že anatas má vyšší autooxidační schopnosti než rutil. (Kat, Masuo; 1964) Anatas je proto upřednostňován, jako fotokatalyzátor, před ostatními modifikacemi. Začátek praktického používání fotokatalýzy spadá do roku 1972, kdy vědci Fujishima a Honda experimentovali s rozkladem vody na elektrodě z oxidu titaničitého. (Fujishima, Honda; 1972)

^a Fotokatalyzátor je látka na bázi polovodiče, která může být chemicky aktivována světelným zářením. To má za následek iniciaci oxidačně-redukční reakce. (Ohama, Genert; 2011)

Fotokatalytické reakce probíhají na nedopovaném oxidu titaničitém s nejvyšší účinností za přítomnosti UV-záření. Pro uvedení do průmyslové praxe je nutné, aby byly fotoreakce uskutečňovány za viditelného (denního) světla. V roce 2001 byl připraven materiál na bázi dusíkem dopovaného oxidu titaničitého. (Asahi et al; 2001) Tato úprava umožňuje uskutečnění reakcí na viditelném světle, bez přítomnosti UV-záření. V posledních dekádách se zaměřuje pozornost hlavně na zvýšení účinnosti, výkonu a polyfunkčnost materiálu. (Ohama, Genert; 2011)

Během posledních dvaceti let zaznamenala věda zabývající se fotoreakcemi za přítomnosti oxidu titaničitého rychlý pokrok a stává se velice atraktivní pro mnohá odvětví lidské činnosti. Jmenujme alespoň uplatnění v konstrukčních materiálech (keramické dlaždice, stavební bloky, sklo, barvy), využití v samočištění (čističky vody a vzduchu, antibakteriální vrstvy), fotovoltaje aj.

1.2 Nanočástice oxidu titaničitého

V období posledních desetiletí byl pozorován exponenciální růst výzkumných aktivit v oblasti nanotechnologií. Byly objeveny nové fyzikální a chemické vlastnosti materiálů, které se začínají projevovat s poklesem rozměrů na úroveň nanometrů. Unikátní vlastnosti nanomateriálů, pohyb elektronů a děr v polovodičích, se řídí především kvantovými omezeními transportních vlastností fononů a fotonů. Tyto vlastnosti jsou silně závislé na velikosti a geometrii částic. Dalším faktorem ovlivňujícím chování nanoobjektu je jeho povrch a poměr povrch-objem. Tento činitel dramaticky narůstá se zmenšujícími se rozměry. Velký povrch a malé rozměry jsou výhodné pro mnohé aplikace a zařízení na bázi oxidu titaničitého, neboť tyto okolnosti usnadňují reakce/interakce mezi zařízením a médii, které probíhají na povrchu či na rozhraní a jsou silně ovlivněny velikostí a strukturou povrchu. Z toho vyplývá, že výkon zařízení na bázi oxidu titaničitého je závislý na velikosti dílčích jednotek, ze kterých je vytvořeno.

Velkou perspektivu nabízejí nanočástice v oblasti fotokatalýzy. Očekává se, že umožní vyřešit vážná poškození životního prostředí (rozklad polutantů) a přinášejí naději k vyřešení energetické krize (účinné fotovoltaiické články, energeticky výhodná produkce vodíku z vody). (Chen, Mao; 2007)

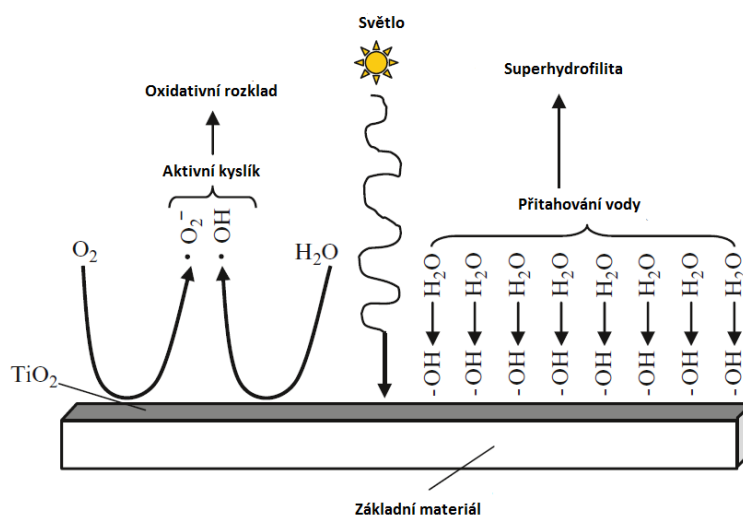
1.3 Fotoindukované vlastnosti oxidu titaničitého

Fotoindukované vlastnosti oxidu titaničitého zahrnují dva fenomény (**Obr. 1**), jejichž uplatnění je pro přehlednost shrnuto v **Tab. 1**.

1. Fotokatalytický oxidační rozklad, složený z účinků hydroxylových radikálů a superoxidových iontů.
2. Fotoindukovaný superhydrofilní efekt.

kategorie	produkty	schopnosti
Exteriérové konstrukční prvky	Dlaždice, sklo, plastové folie, hliníkové panely, nátěry.	Samočistící schopnost.
Interiérové materiály	Dlaždice, tapety, okenní rolety.	Samočistící schopnost. Antibakteriální vlastnosti.
Materiály pro konstrukci vozovek	Protihlukové stěny, stěny tunelů, stavební bloky, nátěry, dopravní značení, reflektory, kryty lamp.	Samočistící schopnost. Čištění ovzduší.
Čistící zařízení	Čističky vzduchu, klimatizační zařízení, systémy pro čištění bazénové vody a odpadních vod.	Čištění vzduchu. Čištění vody. Antibakteriální vlastnosti.
Vybavení domácností	Textilní vlákna, oděvy, úprava povrchu kůží, osvětlení, spreje.	Samočistící schopnost. Antibakteriální vlastnosti.
Ostatní	Zemědělské vybavení.	Čištění vzduchu. Antibakteriální vlastnosti.

Tab. 1 Produkty, obsahující fotokatalytický oxid titaničitý, které jsou již prakticky využívány. Převzato a upraveno z (Fujishima, Zhang; 2006).



Obr. 1 Efekty indukované na povrchu oxidu titaničitého při fotokatalýze. Převzato a upraveno z (Ohama, Gemert; 2011)

1.3.1 Fotokatalytické procesy

Fotokatalýzou je nazýván proces urychlení chemické reakce, při kterém interaguje materiál (nejčastěji polovodič) se zářením dostatečné energie za vzniku reaktivních oxidačních elementů, které vedou k přeměně substrátu (např. k přeměně chemického polutantu). Je nutné poznamenat, že pro úspěšný průběh fotokatalytické reakce musí proběhnout simultánně dva děje. Typicky, první děj zahrnuje oxidaci disociované molekuly vody adsorbované na povrch oxidu titaničitého za účasti fotogenerovaných děr. Při druhém ději probíhá redukce elektronového akceptoru (obvykle rozpuštěný kyslík) fotoexcitovanými elektrony. Tyto reakce vedou ke generování hydroxylového a superoxidového anion radikálu. (Pelaez et al; 2012)

Aplikace v energetice

Oxid titaničitý je polovodič typu n s širokým zakázaným pásem. Tyto vlastnosti nacházejí uplatnění při konverzi sluneční energie na elektrickou energii v podobě barvivem modifikovaných solárních článků.

Barvivem senzibilizované solární články převádějí světelnou energii na elektřinu pomocí separace náboje v barvivu citlivém na světlo. Účinnost této konverze je dána konstrukcí polovodičové elektrody, vzrůstá s pórovitostí a tedy i povrchem elektrody a v současné době dosahuje více než 11 %.

Články jsou konstruovány tak, že anoda (polovodičová elektroda) je tvořena porézním oxidem titaničitým (připraveným slinováním nanočástic o průměru kolem 20 nm a poréznosti přibližně $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), který je deponován na vrstvě transparentního vodivého oxidu (cínem dopovaný oxid inditý, ITO). Oxid titaničitý je na svém povrchu modifikován barvivem na bázi ruthenia. Katoda je tvořena platinovou elektrodou. Prostor mezi elektrodami je vyplněn elektrolytem obsahujícím jod. (Soga; 2006).

Likvidace znečišťujících látek

Znečišťování životního prostředí se stává stále vážnějším problémem dneška. Výzkum použití fotokatalýzy pomocí oxidu titaničitého probíhá již od 70. let 20. století. (Fujishima, Honda; 1972) V dnešní době se tato technologie využívá k čištění vody znečištěné pesticidy a těkavými organickými látkami.

Klíčem k úspěšnému využití této technologie jsou dva faktory. Použití nanočástic fotokatalyzátoru na bázi oxidu titaničitého a dostatečně velké katalytické lože.

Vzhledem k tomu, že koncentrace polutantů jsou obecně velmi nízké, dostačuje UV záření obsažené ve slunečním světle k jejich rozložení.

1.3.2 Superhydrofilní efekt

Fotoindukovaný superhydrofilní efekt byl objeven v roce 1995. Fotoindukované díry oxidují O^{2-} anion, následně může dojít ke koordinaci molekuly vody. Díky tomuto fyzikálně-chemickému procesu se stává povrch oxidu titaničitého silně hydrofilním. (Fujishima, Rao, Tryk; 2000)

Regulace teploty prostředí

Rapidní zvýšení absorpce sluneční energie a zvýšení spotřeby elektrické energie ve velkých městech, vede k nárůstu průměrné teploty v těchto oblastech. Nárůst teploty je způsoben zakrytím volného povrchu půdy a výstavbou umělých struktur. Účinným způsobem, jak zabránit zvyšování teploty, je výsadba zelených ploch a budování malých vodních děl. Nicméně, tyto oblasti nelze snadno zřídit z důvodu vysoké ceny pozemků v těchto lokalitách.

Možným způsobem řešení je potažení povrchu budov vrstvou oxidu titaničitého a následné kontinuální skrápění těchto povrchů užitkovou vodou. Povrch ošetřený oxidem titaničitým se stává silně hydrofilním. Vrstva vodního filmu má tloušťku cca 0,1 mm. Odpar této vrstvy vede k ochlazení prostorů budov i jejich okolí. Takto chlazené budovy mají pak nižší spotřebu elektrické energie, která by jinak připadla na klimatizaci. Tato povrchová úprava vede ke snížení spotřeby energie až o desítky procent. (Hashimoto, Irie, Fujishima; 2005)

1.4 Metody přípravy nanočástic oxidu titaničitého

V této kapitole jsou diskutovány, v dnešní době, nejčastěji používané přístupy přípravy nanočástic na bázi oxidu titaničitého. Čerpáno z review (Chen, Mao; 2007)

1.4.1 Sol-Gel metoda

Metoda sol^b-gel je univerzální způsob přípravy různých nanomateriálů. Sol-gel proces probíhá ve čtyřech krocích: 1) hydrolýza (vznik monomerů) 2) polymerace monomerů 3) gelace 4) sušení.

Sol-gel syntéza se provádí v kapalném prostředí. Dochází k hydrolýze a následné kondenzaci výchozích látek. Tyto dvě reakce vedou k tvorbě mesoporézní pevné struktury obsahující kapalinu. Vzniká gel, jehož pórovitost může být řízena v rozměrech nanometrů. Tímto způsobem je možné připravit materiály s velkou variabilitou vlastností: jemné prášky, monolitickou keramiku, sklo aj. (Bréchignac, Houdy, Lahmani; 2007)

1.4.2 Hydrotermální metoda

Hydrotermální metoda je běžně užívanou metodou syntézy nanočástic na bázi oxidu titaničitého. Obvykle se provádí v ocelových tlakových nádobách (autoklávech) s teflonovou vložkou, popř. bez ní a v prostředí vodných rozpouštědel. Teplota během reakce může být zvýšena i nad bod varu rozpouštědla. Tlak v autoklávu je také ovlivněn množstvím roztoku, který je do něj vložen. Jedná se o metodu, která je široce používána k přípravě malých částic v keramickém průmyslu. Pro příklad, nanočástice oxidu titaničitého je možné připravit peptizací^c sraženiny vzniklé reakcí vody s prekurzorem obsahujícím titan. Sraženina se připraví např. reakcí roztoku butoxidu titanu v isopropanolu s deionizovanou vodou. Sraženina je peptizována v autoklávu na teplotu 70 °C s přídatkem hydroxidu tetraalkylamonného (peptizátor^d). Po odfiltrování a kalcinaci při teplotě 240 °C, je získaný bílý prášek promyt deionizovanou vodou a absolutním ethanolem. Následuje sušení při teplotě 60 °C. Velikost částic je řízena délkou alkylového řetězce v peptizátoru. Jeho druh a koncentrace ovlivňuje morfologii částic.

1.4.3 Solvotermální metoda

Solvotermální metoda je téměř shodná s metodou hydrotermální, s tím rozdílem, že rozpouštědlo je nevodné. To umožňuje zvýšení reakční teploty na mnohem vyšší úroveň,

^b Roztok pevných částic v kapalině.

^c Převod čerstvé sraženiny, vzniklé koagulací lyofobního solu, zpět na sol.

^d Látka, která se adsorbuje na povrch nanočástice a stabilizuje tak koloidní soustavu.

než je tomu u metody hydrotermální. Velikost a tvar je u této metody také lépe regulovatelný.

1.4.4 Metoda přímé oxidace

Nanočástice oxidu titaničitého mohou být získány oxidací kovového titanu za použití oxidačních činidel. Krystalické nanotyčinky se získávají přímou oxidací titanových plíšků peroxidem vodíku. Typicky se tyčinky získají reakcí očištěných titanových plíšků s 30 % roztoku peroxidu vodíku, za teploty 80 °C. Za vysokých teplot může být jako oxidant použit aceton. Druh oxidačního činidla hraje velkou roli v ovlivnění tvaru a velikosti nanočástic.

1.4.5 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Napařování se týká jakéhokoliv způsobu, při kterém materiál v plynném stavu kondenzuje za vzniku pevné fáze. Tato metoda se nejhojněji používá pro přípravu nanovrstev, např. jako ochrana před korozí a opotřebením. Proces napařování se obvykle provádí ve vakuové komoře. Nedochozí-li navíc k chemické reakci, je tento způsob přípravy označován jako fyzikální depozice z plynné fáze (PVD). Proběhne-li chemický děj, je používán název chemická depozice z par (CVD).

Silné krystalické filmy o rozměrech zrn pod 30 nm, jakož i nanočástice oxidu titaničitého s velikostí pod 10 nm, mohou být připraveny pyrolýzou isopropoxidu titaničitého ve směsné atmosféře kyslíku a helia. Nanočástice následně kondenzují na chladnějších částech reakční komory.

U fyzikální depozice z plynné fáze je materiál nejprve odpařen a následně kondenzuje za vzniku tenké vrstvy pevného krystalického materiálu. Typicky je čistý kovový titan, o průměru prachových částic 0,5 mm, odpařen v křemenné trubici a páry jsou unášeny argonem do chladnějšího prostoru, kde dochází ke kondenzaci nanovláken oxidu titaničitého.

1.4.6 Elektrodepozice (galvanické nanášení)

Elektrodepozice je běžně využívána k nanášení kovových vrstev. Substrát, který má být pokoven je použit jako katoda a je ponořen do lázně obsahující sůl příslušného kovu. Ionty kovu jsou na katodě redukovány za vzniku kovové vrstvy. Vzorovým příkladem přípravy nanočástic oxidu titaničitého galvanickou metodou je pulzní elektrolýza roztoku

chloridu titaničitého (pH = 2). Vzniklé sloučeniny titanu jsou zde deponovány do pórů porézní akrylamidové matrice. Následným odpařením matrice při teplotě 500 °C jsou získány titaničité nanočástice v modifikaci anatasu.

1.4.7 Sonochemické metody

Ultrazvuk je velmi užitečným nástrojem pro přípravu široké palety nanostrukturovaných materiálů. Chemické účinky ultrazvuku nepocházejí z přímé interakce s molekulami. Namísto toho sonochemie vychází z akustické kavitace, vzniku, růstu a implozivního kolapsu bublinek v kapalině. Kavitační kolaps zapříčiňuje značný lokální vzrůst teploty (až na 4000 °C), dále pak dochází ke vzniku vysokých tlaků (hodnoty dosahují až 1000 atm.). Touto metodou je možné připravit značné množství typů nanočástic. Příprava je uskutečňována následovně: Východí látky jsou smíšeny v reakční nádobce a sonifikovány po různě dlouhou dobu a za různých teplotních podmínek. Částice jsou následně z matečního média odděleny, promyty vhodným rozpouštědlem a sušeny.

1.5 Metody stabilizace koloidních nanočástic

Koloidní nanočástice oxidu titaničitého mají v roztoku omezenou stabilitu. Po určitém čase nebo v případě ne zcela vhodného skladování dochází k jejich vysrážení. Sražené částice pak již často není možné uspokojivě převést zpět do koloidní formy. Pro omezení těchto nežádoucích procesů je vhodné nanočástice povrchově ošetřit modifikujícími sloučeninami např. polysacharidy, látkami s protonizovatelnými koncovými skupinami aj. Takto povrchově modifikované nanočástice vykazují vyšší stabilitu a jsou schopny udržet si dlouhodobě své výhodné vlastnosti.

Nejjednodušším způsobem stabilizace koloidních nanočástic je využití elektrostatických vlastností molekul. K ustálení koloidního roztoku je zde použito odpuzivých sil mezi povrchově modifikovanými částicemi.

Další hojně využívanou metodou je sterická stabilizace. V tomto případě dochází k fyzikální nebo chemické adsorpci organických molekul s vynikající rozpustností v roztoku a zároveň mající vysokou afinitu k povrchu nanočástic. Částice se tak hustě pokryje molekulami, že je znemožněn další přístup molekul k povrchu a růst částice se tak zastaví. Kladem sterické stabilizace oproti elektrostatické stabilizaci je výrazně vyšší stabilita a nízká senzibilita takto vzniklého koloidu vůči změnám roztoku elektrolytu. Navíc se jedná

o reverzibilní děj. Změnou vlastností roztoku je možné modifikující molekuly desorbovat a využít tuto skutečnost k chemickým reakcím nanočástic.

Třetí možností je kombinace dvou výše zmíněných metod. Kdy dochází ke sterické stabilizaci částic pomocí náboj nesoucích molekul. Vlastnosti stabilizace pak odvisí od velikosti a znaménka náboje. (Hošek; 2011)

1.6 Povrchové modifikace oxidu titaničitého

Úprava povrchu anorganických materiálů pomocí organických molekul je intenzivně využívána v mnoha oblastech výzkumu a průmyslové výroby. Pomocí těchto modifikací je možné zlepšit vlastnosti materiálů v řadě aplikací. Modifikace probíhá prostřednictvím kovalentních nebo nekovalentních interakcí adsorbátu s povrchem materiálu. Ukotvení nízkomolekulárních látek k povrchu je často prováděno pomocí specifických chemických skupin, které vykazují značnou afinitu k povrchu sorbentu (slouží jako tzv. chemické kotvy). Interakce mezi kotvou a povrchem materiálu je nejčastěji založena na vytvoření kovalentní vazby mezi kotvící skupinou a substrátem. Typickým příkladem chemisorpce je povrchová modifikace oxidických materiálů, jako je oxid křemičitý nebo oxid cíničitý, pomocí organokřemičitých nebo organocíničitých sloučenin. Dalším příkladem může být modifikace zlata molekulami obsahujícími thiolovou skupinu. (Řehoř et al; 2011)

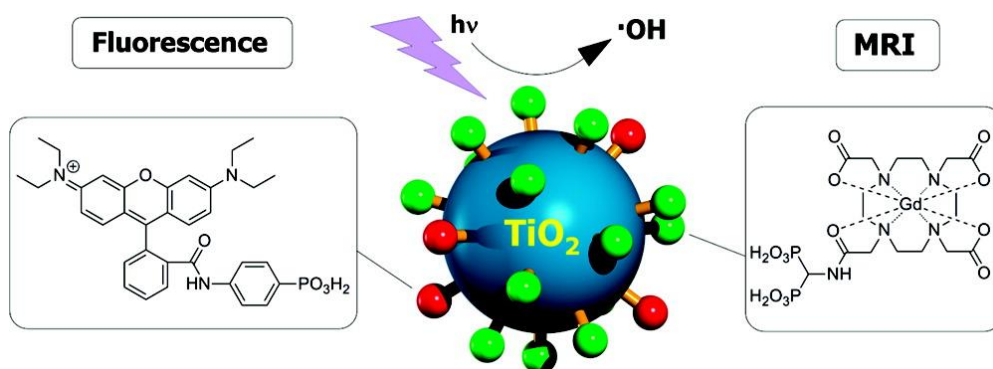
Jako slibné sloučeniny pro zušlechťování povrchu se jeví látky obsahující fosfonovou skupinu ($R-PO_3H_2$). Fosfonátové skupiny vykazují vysokou afinitu k povrchu oxidických materiálů jako např. oxid železitý, oxid zirkoničitý a v neposlední řadě oxid titaničitý. Další funkční skupiny obsažené v těžce molekule ovlivňují stabilitu koloidu jejich protonizace, nebo deprotonizace je podstatná pro udržení částic v roztoku.

Aplikace TiO_2 materiálů modifikovaných fosfonovými kyselinami byla popsána v řadě oblastí, jako např. separace, organická elektronika, katalyzátory, solární články, optické přístroje, biosenzory a lékařské implantáty. Modifikace fosfonovými kyselinami a jejich estery je v popředí zájmu zejména ze tří důvodů: 1) Jejich snadná syntéza a následné čištění. Estery fosfonátů jsou viskózní oleje, při laboratorní teplotě dobře rozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Jejich následná konverze na fosfonové kyseliny je také bezproblémová. 2) Ve srovnání např. se silany jsou fosfonové deriváty podstatně méně citlivé vůči samo-kondenzačním reakcím. Dále pak, během povrchových úprav není nutná práce v nevodném prostředí. 3) Fosfonové kyseliny mají výjimečné vazebné vlastnosti – silná vazba na povrch oxidického materiálu a vysoká chemická odolnost vytvořené vrstvy. (Queffelec et al; 2012)

1.7 Využití povrchově modifikovaných koloidních částic oxidu titaničitého

V současné době je středem zájmu výzkumných skupin využití oxidu titaničitého v koloidní formě. Koloid spojuje výhody makroskopické formy oxidu titaničitého a roztoku (snadná manipulace a aplikace např. injekční formou). Pro udržení stability koloidu je nutné provést povrchovou modifikaci.

Např. anorganické nanočástice vykazují specifické chování v biologickém prostředí. Jejich cirkulace v těle je prodloužena, oproti malým molekulám, nepodléhají totiž metabolickým pochodům. Mají schopnost akumulace v nádorové tkáni z důvodu vysoké propustnosti cév. Před nedávnou dobou popsal Lukeš et al. význam nanočástic oxidu titaničitého pro rozvoj multimodální diagnostiky. Pro tento účel byly komplexy Gd-DOTA a fluorescenční barvivo (rhodamin B) modifikovány fosfonovými skupinami a adsorbovány najednou na povrch nanočástic oxidu titaničitého (**Obr. 2**). Po proniknutí těchto nanočástic do buněk bylo možné takto označené buňky sledovat najednou metodou magnetické rezonance a optického zobrazování. (Queffelec et al; 2012)



Obr. 2 Fosfono derivát rhodaminu B (vlevo) a komplexu Gd-DOTA (vpravo), které byly použity k povrchové modifikaci oxidu titaničitého. (Řehoř et al; 2011)

Velice snadná povrchová modifikace a chemická odolnost vazby k povrchu modifikovaného materiálu umožňuje, aby byl povrch nanočástic využit k imobilizaci enzymů degradujících polutanty. Takto sorbované enzymy mohou sloužit jako tzv. bio-anorganický katalyzátor. (Hou et al; 2014)

2 Cíl práce

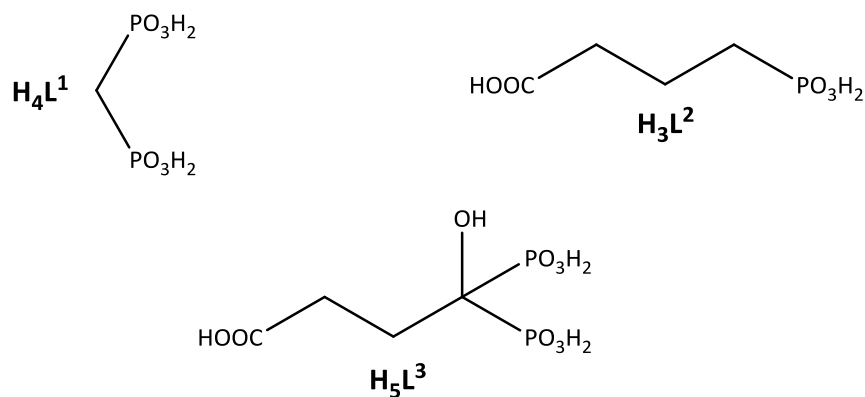
Koloidní roztoky nanočástic vykazují bez povrchové úpravy velmi nízkou stabilitu. Pro její zvýšení je nutné povrch částic modifikovat vhodnými molekulami. Jako vyhovující se jeví molekuly obsahující fosfonovou skupinu. Jmenovitě fosfonáty a bis(fosfonáty). Těmto molekulám nebyla přes jejich výhodné vlastnosti (vysoká afinita k povrchu oxidu titaničitého, nízká toxicita, dobrá rozpustnost ve vodných médiích) věnována náležitá pozornost.

Tato diplomová práce se zabývá studiem stability koloidních systémů oxidu titaničitého, jejichž částice byly modifikovány sloučeninami obsahujícími fosfonovou skupinu.

Prvním cílem této diplomové práce je příprava koloidního oxidu titaničitého s velikostí nanočástic v intervalu 20 – 100 nm. Cílem je studovat vlastnosti této koloidní soustavy.

Druhým cílem je příprava tří modelových sloučenin (**Obr. 3**), jež budou použity jako povrch modifikující látky pro již připravený koloidní oxid titaničitý.

Třetím cílem je studium stability systémů, které vzniknou povrchovou modifikací koloidních nanočástic pomocí modelových sloučenin.



Obr. 3 Strukturní vzorce sloučenin, které byly použity jako modifikátory povrchu v této diplomové práci.

3 Experimentální část

Použité chemikálie

Chlorid titaničitý (Fluka) byl před použitím čištěn destilací v proudu argonu. Ostatní chemikálie, které byly použity během syntézy pocházely výhradně z komerčních zdrojů (Lachema, Penta, Sigma-Aldrich) a nebyly již dále čištěny.

Metody charakterizace

Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektra látek byla měřena na hmotnostním spektrometru Bruker ESQUIRE 3000 s elektrosprejovou ionizací jako zdrojem iontů a iontovou pastí jako detektorem. Uváděny jsou pouze intenzivní signály, jež se podařilo interpretovat.

Elementární analýza (EA)

Obsah uhlíku a vodíku ve sloučeninách byl stanovován servisním pracovištěm Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR. Výsledky analýzy jsou ve formátu nalezeno (vypočteno). Hodnoty výsledků analýzy jsou uváděny v hmotnostních procentech.

Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR)

NMR charakterizace byla provedena servisně v laboratoři NMR spektroskopie PŘF UK v Praze.

	Jádro	Rezonanční frekvence
Varian INOVA ^{UNITY} 300	¹ H	299,941 MHz
	¹³ C	75,428 MHz
	³¹ P	121,422 MHz
Bruker AVANCE III 600	¹ H	600,174 MHz
	¹³ C	150,928 MHz
	³¹ P	242,965 MHz

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Snímky z transmisního elektronového mikroskopu byly pořízeny na zařízení Philips CM 120 s urychlovacím napětím 120 kV a katodou z hexaboridu lanthanu. Nanočástice byly deponovány na měděné síťce.

Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Snímkování bylo provedeno zařízením NTEGRA Prima na PŘF UK v Praze. Měření bylo uskutečněno v polo-kontaktním režimu pomocí mikroskopovací, křemíkové nanosondy NANOSKOP. Vzorek byl nanesen ve formě silně zředěného roztoku (cca $0,05 \text{ g ml}^{-1}$) na čerstvě rozštěpený povrch slídového proužku.

Dynamický rozptyl světla (DLS)

Měření velikosti částic bylo uskutečňováno na zařízení ALV (Langen, Německo) skládajícím se z 633 nm He-Ne laseru, goniometru ALV CGS/8F, ALV High QE APD detektoru a ALV 5000/EPP multibitového autokorelátoru.

Vzorek byl měřen v borosilikátových kyvetách (Scherf Präzision Europe GmbH, Meiningen) o síle stěny 1 mm.

Data byla vyhodnocována programem ALV-7004.

Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Stanovení titanu v roztoku bylo provedeno na přístroji AAS3 (Carl Zeiss, Německo).

Dynamický rozptyl světla (DLS)

Dynamický rozptyl světla využívá dvou společných vlastností koloidů tj. Tyndallova efektu a Brownova pohybu. Intenzita rozptýleného světla z koloidu je také závislá na úhlu rozptylu θ a době pozorování t . Tyto faktory vedly k vývoji dvou typů rozptylových technik. Ke statickému rozptylu světla, kde se intenzita rozptylu měří pod různým úhlem a k dynamického světelnému rozptylu, kde úhel zůstává konstantní a je měřena závislost intenzity rozptylu na čase (**Obr. 4, 5**)

Pomocí DLS mohou být měřeny částice s mnohem menšími rozměry, než je vlnová délka použitého záření. Časová závislost intenzity rozptylu vyplívá ze skutečnosti, že se částice v suspenzním médiu pohybují Brownovým pohybem. Při dopadu koherentního monochromatického záření na částice se částice sama stává zdrojem záření. Vzhledem k tomu, že se částice pohybují náhodně v prostoru, vzdálenost, kterou urazí rozptýlené záření z částice k detektoru, se mění s časem. (Hassan, Rana, Verma; 2015) DLS je založeno na měření těchto fluktuací kolem průměrné hodnoty. Tyto fluktuace také souvisí s interferenčním zeslabováním a zesilováním rozptýleného záření na pohybujících se částicích disperzní fáze. Okamžité hodnoty fluktuace intenzity I v čase, popisuje pro velmi malé hodnoty tzv. autokorelační funkce $g(I)$. Experimentálně bylo zjištěno, že průběh této funkce pro monodisperzní systémy je aproximovatelný exponenciálou ve tvaru

$$g(x) = e^{-\frac{x}{\tau_c}}$$

ve které τ_c je tzv. relaxační čas (doba návratu fluktuace k průměrné hodnotě intenzity rozptýleného záření). Hodnota relaxačního času je silně závislá na difuzním koeficientu D rozptylujících částic (malé částice se pohybují vyšší rychlostí, a tak fluktuace vzniklé jejich pohybem zanikají rychleji). Relaxační čas je dán vztahem

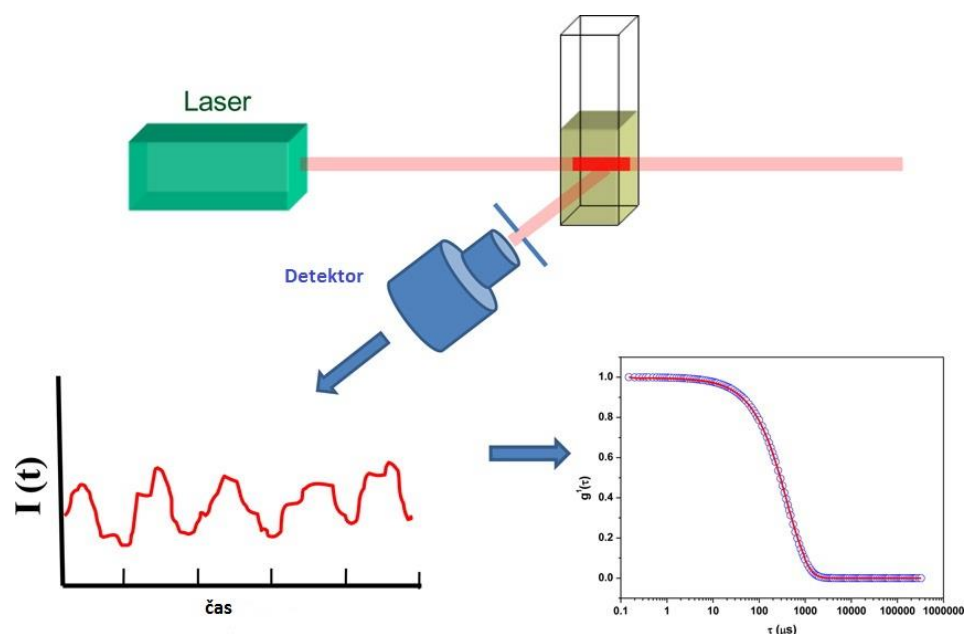
$$\tau_c = \frac{1}{DQ^2}$$

kde Q značí vlnový vektor, jeho hodnota je určena vlnovou délkou světelného paprsku λ a úhlem θ pod kterým je intenzita rozptylu měřena. Vztah mezi předchozími veličinami je dán rovnicí

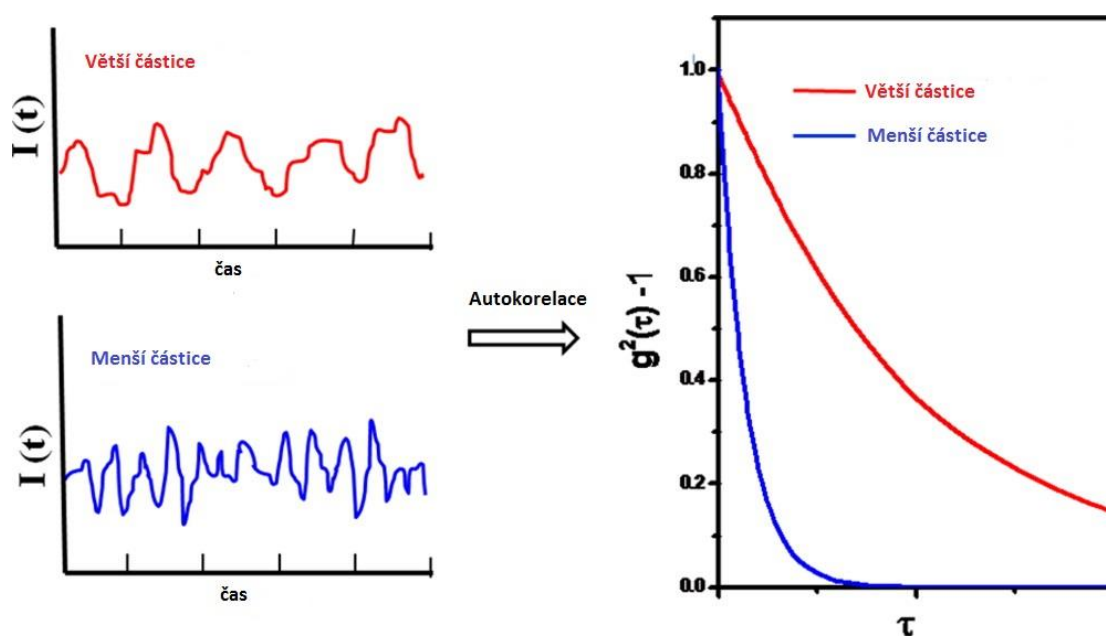
$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Z hodnoty difuzního koeficientu, pak lze pomocí Stokesovy-Einsteinovy rovnice určit hydrodynamický poloměr r částic.

Jako výstup o velikosti měřených částic je standardně poskytována unimodální distribuční křivka s lognormálním rozdělením četnosti v jednotlivých velikostních třídách. (Kvítek, Novotný, Pikal; 1998)



Obr. 4 Schematické vyobrazení DLS experimentu se záznamem závislosti intenzity rozptylu na čase. (Hassan, Rana, Verma; 2015)



Obr. 5 Záznam závislosti intenzity rozptylu na čase pro větší a menší částice. S vyobrazením exponenciální závislosti, získané aproximací autokorelační funkcí. (Hassan, Rana, Verma; 2015)

3.1 Syntéza

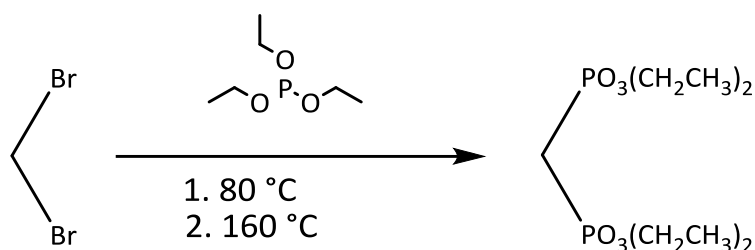
3.1.1 Příprava koloidního oxidu titaničitého (Kolář et al; 2006)

Do varné baňky o objemu 1000 ml opatřené velkým míchadlem bylo odměřeno 900 ml deionizované vody. Baňka s vodou byla chlazená v lázni ze směsi vody a ledu na teplotu 0 °C. Při maximálních otáčkách míchadla (1500 rpm) bylo do vychlazené vody přikapáno z přikapávací nálevky^e 3,5 ml (32 mmol) redestilovaného chloridu titaničitého. Po přikapání celého objemu chloridu titaničitého byla chladicí lázeň odstraněna a obsah byl i nadále intenzivně míchán po dobu 24 hodin. Následně byla baňka s obsahem uložena na dobu 32 hodin do chladničky.

Následně byl koloid 12 hodin dialyzován pomocí dialyzační membrány Spectra/Por® (MWCO: 12 – 14000). Dialýza byla prováděna oproti destilované vodě, jejíž objem byl přibližně stonásobný oproti objemu dialyzovaného roztoku. Takto připravený zásobní koloid byl uchováván v chladničce do dalšího použití.

^e Přikapávací nálevka byla před přidáním chloridu titaničitého 10 minut promývána argonem.

3.1.2 Tetraethyl methylen-bis(fosfonát)



Trojhrdlá baňka o objemu 1000 ml byla opatřena vzdušný chladičem s bublačkou a zaváděcí trubičkou s kohoutem pro přívod argonu. V silném protiproudu argonu bylo přes chladič přidáno 140 g (0,80 mol) dibrommethanu a 500 g (3,0 mol) triethylfosfitu. Směs byla v jemném proudu argonu zahřívána po dobu 24 h na teplotu 80 °C a následujících 48 hodin na teplotu 160 °C. Níževroucí složky reakční směsi byly odstraněny destilací při vakuu membránové vývěvy (2,6 – 4,0 kPa) a teplotě do 150 °C. Následovala destilace při vakuu olejové vývěvy ($p = 53\text{ Pa}$, $T_v = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bylo získáno 121 g viskózního oleje. Výtěžek přípravy byl 55 %.

Charakterizace:

MS: (–) 287,3 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

EA: ($\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$; $M_r = 288,22$): C 37,10 (37,51); H 7,30 (7,69).

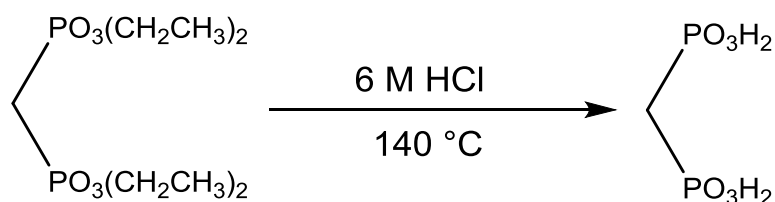
NMR:

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 4,19 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, m, 8H), 2,45 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$, t, 2H, $J = 21,0\text{ Hz}$), 1,36 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, t, 12H, $J = 7,1\text{ Hz}$).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 62,60 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, s), 25,40 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$, t, $J = 136,9\text{ Hz}$), 16,33 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, s).

^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3) δ 20,8 (m).

3.1.3 Kyselina methylen bis(fosfonová) H₄L¹



Do varné baňky o objemu 100 ml bylo odváženo 10,15 g (35,2 mmol) tetraethyl methylen-bis(fosfonátu). Následně bylo přidáno 50 ml 6 M kyseliny chlorovodíkové. Směs byla 24 hodin refluxována. Následně byla směs odpařena do sucha a odparek byl opakovaně rozpuštěn ve vodě a opět odpařen do sucha. Bylo získáno 5,27 g produktu ve formě bílého prášku, který byl uložen do exsikátoru s náplní oxidu fosforečného. Výtěžek reakce byl 85 %^f.

Charakterizace:

MS: (–) 350,4 [2M–H][–]; 526,4 [3M–H][–].

EA: (CH₆O₆P₂; M_r = 176,00): C 6,50 (6,82); H 3,20 (3,44).

NMR:

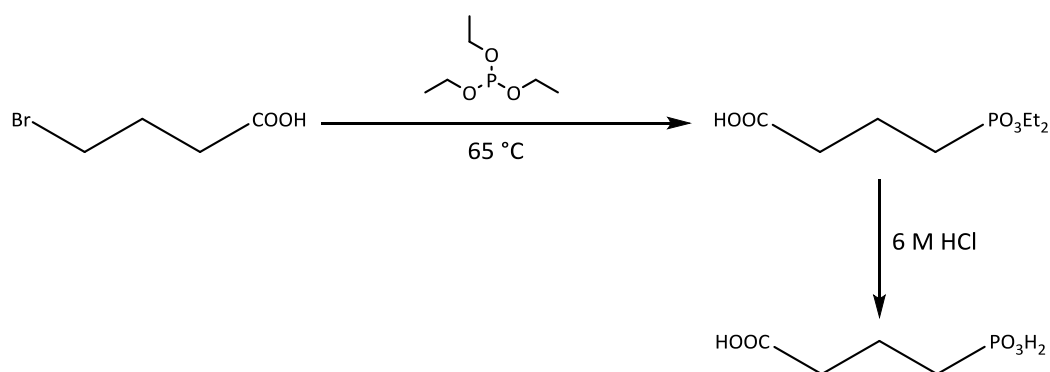
¹H NMR (600 MHz, D₂O) δ 1,76 (P–CH₂–P, t, 1H, J = 20,8 Hz).

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, D₂O) δ 43,35 (P–CH₂–P, t, J = 129,3 Hz).

³¹P NMR (121 MHz, D₂O) δ 28,3 (t, J = 20,8 Hz).

^f Nízký výtěžek byl způsoben ulpíváním produktu na stěně baňky.

3.1.4 Kyselina 4-fosfonobutanová H_3L^2



Do varné baňky o objemu 100 ml opatřené míchadlem bylo odváženo 4,00 g (20,5 mmol) kyseliny 4-brombutanové. Baňka byla následně uzavřena septem a přes něj bylo přidáno 40,0 ml (0,24 mol) triethylfosfitu. Směs byla zahřívána pod mírným proudem argonu na teplotu 65 °C po dobu 4 dnů. Následně byla směs odpařena na RVO. Odstranění zbytku triethylfosfitu bylo provedeno pod vakuem olejové vývěvy na Kugelrohru. Získaný viskózní olej (3,0 g) byl rozpuštěn v 700 ml chloroformu. Chloroformový roztok byl třepán se 700 ml 1 % vodného roztoku uhličitanu sodného. Vodná fáze byla následně odpařena na RVO do sucha. Kodparku bylo přidáno 10 ml vody. Vzniklý roztok byl po menších množstvích nanášen na sloupec silného katexu (DOWEX 50, výška 15 cm, průměr 5 cm) v H^+ cyklu. Po nanesení veškerého roztoku byl produkt eluován vodou. Eluát byl odpařen na RVO do sucha a refluxován pod zpětným chladičem s 50 ml 6 M kyseliny chlorovodíkové po dobu 4 dnů. Obsah baňky byl několikrát odpařen a znovu rozpuštěn v destilované vodě. Byl získán velmi viskózní bezbarvý olej. Olej byl rozpuštěn v přibližně 50 ml vody. K vzniklému roztoku byl přidáván ethanol až do vysrážení bílého produktu. Produkt byl odsát na fritě (S4), promyt absolutním ethanolem a uložen do evakuovaného exsikátoru s náplní oxidu fosforečného k dosušení. Bylo připraveno 2,81 g produktu. Výtěžek syntézy byl 70 %.

Charakterizace:

MS: (–) 167,1 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 356,6 $[2\text{M}+2\text{Na}-3\text{H}]^-$.

EA: ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{P}$; $M_r = 168,08$): C 28,40 (28,58); H 5,32 (5,40).

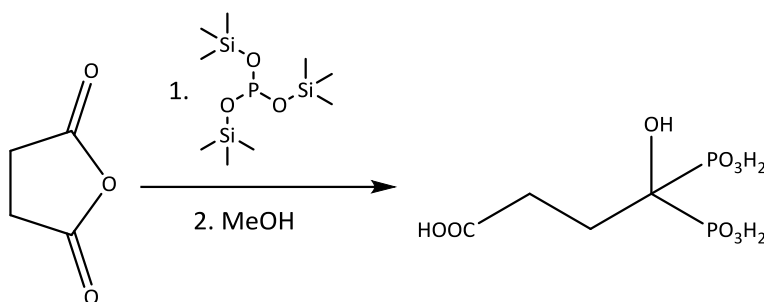
NMR:

^1H NMR (600 MHz, D_2O) δ 2,46 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$, t, 2H, $J = 7,2$ Hz), 1,80 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, m, 2H), 1,65 ($\text{CH}_2-\text{P}-\text{OH}$, m, 2H).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, D_2O) δ 178,22 ($\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$, s), 34,65 ($\text{CH}_2-\text{P}-\text{OH}$, d, $J = 17,2$ Hz), 29,70 (s), 18,68 (s).

^{31}P NMR (121 MHz, D_2O) δ 29,1 (s).

3.1.5 Kyselina 4-hydroxy-4,4-difosfonobutanová – H₅L³ (disodná sůl)



Do trojhrdlé baňky o objemu 50 ml, promývané argonem, bylo vpraveno 1,72 g (15,6 mmol) anhydridu kyseliny jantarové. Po 30 minutách promývání argonem bylo přidáno 11,2 ml (33,4 mmol) tris(trimethylsilyl) fosfitu. Směs byla míchána po dobu 12 h. Reakce byla ukončena přidáním 30 ml methanolu. Následně byla směs odpařena na RVO. K získanému oleji bylo přidáno 10 ml etheru. Obsah baňky byl krátce sonifikován a po oddělení fází byl ether odlit. Olej byl následně rozpuštěn v 5 ml vody a pH roztoku bylo upraveno 0,1 M roztokem hydroxidu sodného na hodnotu 3,1. K roztoku bylo přidáno 10 ml ethanolu. Došlo k vysrážení produktu. Produkt byl odfiltrován na fritě (S4) promyt etherem a uložen k dosušení v exsikátoru. Bylo získáno 2,87 g bílého prášku. Výtěžek preparace byl 63 %. (Guemin et al; 2004)

Charakterizace:

MS: (–) 306,8 [M–H][–]

EA: (C₄H₈O₉P₂Na₂; M_r = 307,94): C 15,45 (15,60); H 2,53 (2,62).

NMR:

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 2,67 (CH₂–CH₂–C–OH, t, 2H, J = 8,7 Hz), 2,55 (CH₂–C–P, m, 2H).

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, D₂O) δ 181,76 (CH₂–C–OH, s), 83,99 (C–P–OH, t, J = 138,7 Hz), 28,39 (CH₂–CH₂–OH, s), 18,68 (CH₂–CH₂–OH, s).

³¹P NMR (121 MHz, D₂O) δ 13,6 (t, J = 15,6 Hz).

3.2 Povrchová modifikace koloidního oxidu titaničitého

Příprava zásobních roztoků bis(fosfonátů)

Koloidní oxid titaničitý byl povrchově modifikován látkami H_4L^1 , H_3L^2 , H_5L^3 .

Koncentrace zásobních roztoků, které byly používány během experimentů, byla $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Pevný bis(fosfonát) byl rozpuštěn v 15 ml destilované vody o teplotě 50°C . Destilovaná voda byla odměřována pomocí automatické pipety. Připravený zásobní roztok byl filtrován přes mikrofiltr $0,22 \mu\text{m}$ a uložen do chladničky.

Povrchová modifikace

Do 15 ml skleněné vialky opatřené magnetickým míchadlem bylo pipetováno 15 ml zásobního roztoku koloidního oxidu titaničitého ($2,7 \text{ mg ml}^{-1}$). Následně byl za intenzivního míchání (1000 rpm) přidán, pomocí mikropipety, potřebný objem (**Tab. 2**) zásobního roztoku bis(fosfonátu). Koloid byl následně 15 minut intenzivně míchán (1000 rpm).

Po uplynutí 15 minut bylo pH koloidu upraveno pomocí $0,1 \text{ M}$ roztoku hydroxidu sodného na hodnotu $\approx 6,5$.

Koloidy s modifikovanými částicemi byly následně přelity do dialyzační membrány. Dialýza probíhala oproti 20 násobnému nadbytku destilované vody. Dialyzační membrány byly 4 krát přeneseny do čisté vody. Každý z dialyzačních kroků trval 24 hodin.

poměr $m_{\text{TiO}_2}:m_{\text{BP}}$	V_{NP} [ml]	M_{NP} [mg]	V_{BP} [μl]	m_{BP} [mg]
1:1	15	42,39	1607	42,39
1:0,5	15	42,39	804	21,19
1:0,1	15	42,39	161	4,25
1:0,05	15	42,39	80	2,12
1:0,01	15	42,39	16	0,42

Tab. 2 Objemy koloidu oxidu titaničitého a zásobního roztoku bis(fosfonátu) pipetované do vialek.

3.3 Studium stability modifikovaného koloidního oxidu titaničitého

Za účelem prostudování stability a zmapování vlastností modifikovaného koloidního oxidu titaničitého byly provedeny titrační experimenty – změna pH a změna iontové síly.

3.3.1 Acidobazická titrace

K titraci koloidního roztoku byly použity roztoky hydroxidu sodného (0,01 M; 0,1 M; 1M) a kyseliny chlorovodíkové (0,01 M; 0,1 M; 1 M). Roztoky byly před použitím filtrovány přes mikrofiltr 0,22 μm a uchovávány v chladničce. Měření probíhalo v 15 ml skleněných vialkách. Roztoky byly přidávány pomocí automatické pipety.

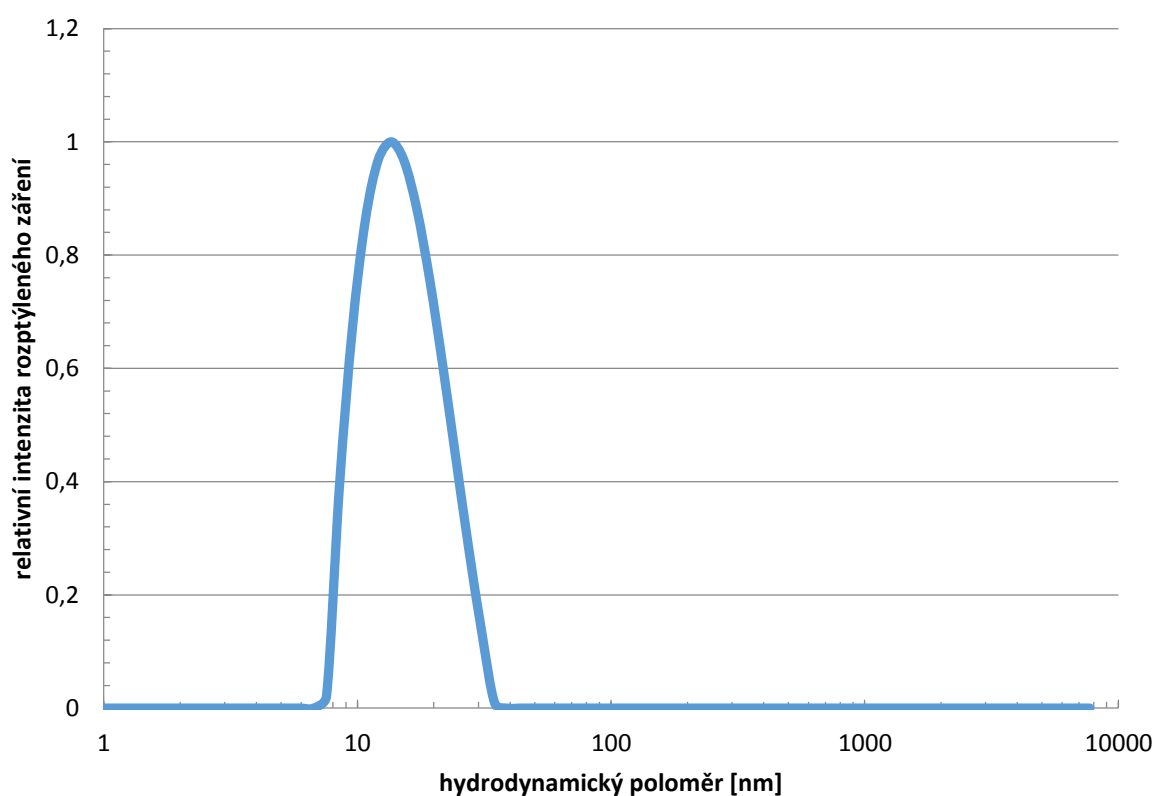
3.3.2 Titrace vápenatými ionty

Titrace byla provedena roztokem chloridu vápenatého (0,01 M). Roztok byl před použitím filtrován mikrofiltrem 0,22 μm a uchován v chladničce. Roztok byl do kyvet pro měření DLS přidáván pomocí automatické pipety.

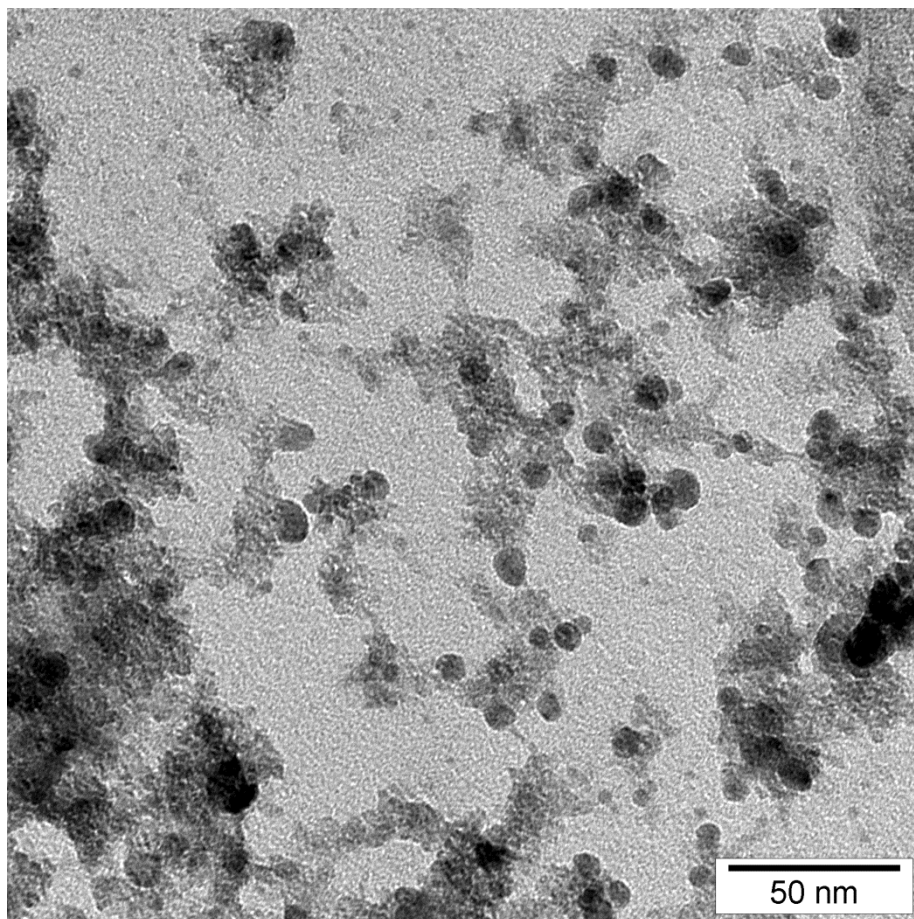
4 Diskuze a výsledky

4.1 Koloidní oxid titaničitý

Koloidní oxid titaničitý byl připraven metodou hydrolýzy chloridu titaničitého v deionizované vodě. (Kolář et al; 2006) Metodou DLS (**Obr. 6**) bylo zjištěno, že koloid obsahuje nanočástice o průměru 20 – 40 nm. Tento fakt byl dále potvrzen měřením pomocí TEM (**Obr. 7**). Snímky přinesly také představu o tvarové diverzitě koloidu. Koloid obsahuje převážně nepravidelné nanočástice v menším množství jsou zastoupeny částice kulového tvaru.



Obr. 6 Distribuce velikostí částic, nedialyzovaného koloidu, s maximem intenzity rozptýleného záření u průměru 30 nm. Výstup z DLS.

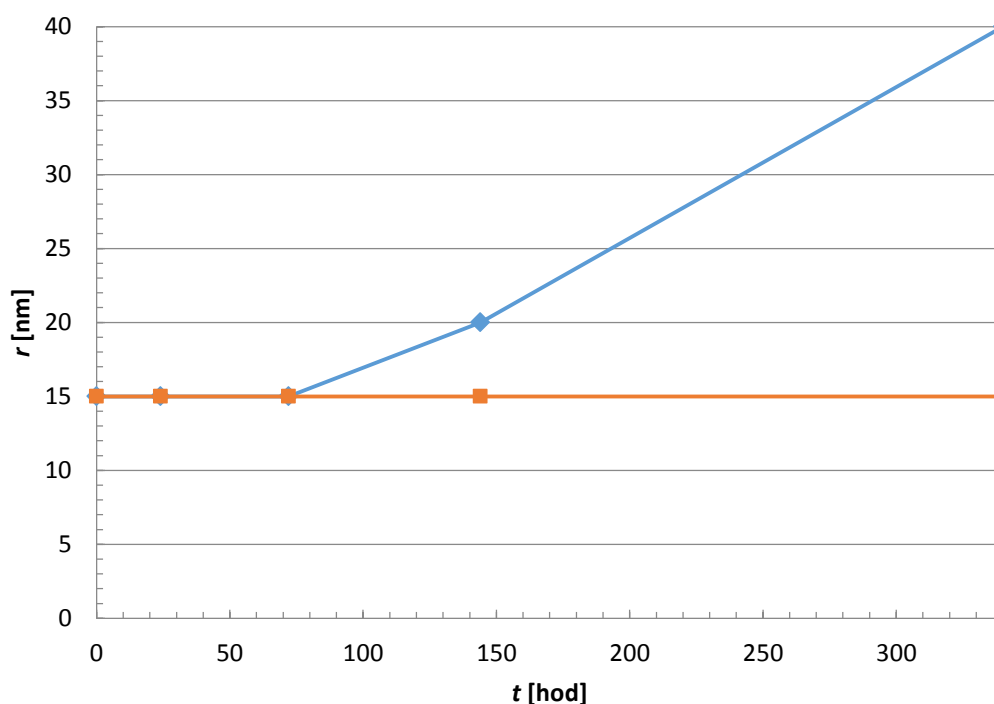


Obr. 7 Zásobní roztok nedialyzovaného koloidu oxidu titaničitého. Snímek z TEM.

4.1.1 Dialýza zásobního roztoku koloidního oxidu titaničitého

Čerstvě připravený koloid oxidu titaničitého se vyznačuje velkou nestabilitou. Nestabilita koloidu zahrnuje dvě hlediska. Prvním hlediskem je růst částic, hlediskem druhým agregace nanočástic a vznik sraženiny. Pro zvýšení stability velikosti částic je nutné zvýšit pH koloidu. Nízká hodnota pH (po přípravě ≈ 1) způsobuje opětovné rozpouštění nanočástic oxidu titaničitého. To vede k jejich rekrystalizaci. Částice tak zvětšují svou velikost a sedimentují. Přerospouštění je možné předejít úpravou pH pomocí dialýzy. Během dialýzy dochází k odstranění přebytečného chlorovodíku, aniž by bylo nutné přidávat roztok hydroxidu, který by ovlivňoval stabilitu koloidu. Optimální pH při kterém je vhodné ukončit dialýzu je $\approx 2,5$. Při pH vyšším dochází ke vzniku sraženiny. Bylo také zkoumáno, zda nedochází během dialýzy k odmyývání iontů titanu a z toho vyplívajícímu poklesu množství částic. Pomocí měření AAS bylo zjištěno, že nedialyzovaný i dialyzovaný zásobní roztok obsahují stejnou koncentraci titanu.

Hodnota pH a efekt rozpouštění a opětovného srážení hrají významnou roli v další práci s koloidem oxidu titaničitého. Rozpuštěný oxid titaničitý se po přidavku povrch modifikujícího bis(fosfonátu) sráží za vzniku nové fáze. Vzniklá sraženina již není znovu dispergovatelná do kapalného média. Dialyzovaný koloid je značně stabilní a může být použit k dalším studiím (**Obr. 8**).



Obr. 8 Závislost růstu části koloidu oxidu titaničitého na čase. Dialyzovaný koloid (oranžová) a nedialyzovaný (modrá).

4.2 Syntéza

Bis(fosfonáty) použité v této diplomové práci byly syntetizovány podle již publikovaných prací. V diskuzi jsou obsaženy informace o mechanismu reakce, reakčních podmínkách a krocích, které mohou ovlivnit průběh reakce.

4.2.1 Kyselina methylen bis(fosfonová) H_4L^1

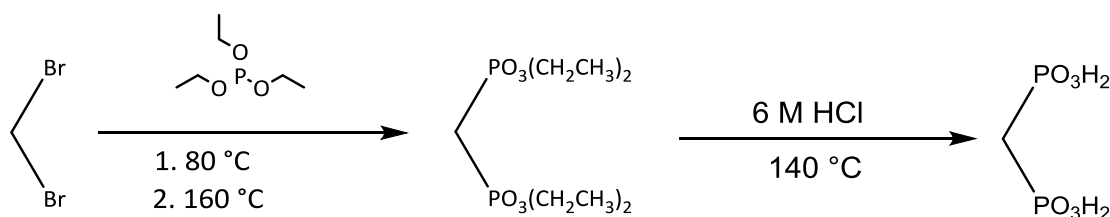


Schéma 1 Chemická rovnice přípravy látky H_4L^1 .

Prvním krokem přípravy látky H_4L^1 je syntéza tetraethyl methylen-bis(fosfonátu). Princip přípravy (Schéma 1) tohoto esteru byl již dříve publikován. (Lees, Kresinski, Platt; 2004) Dochází k dvojité Arbuzovově reakci. V prvním kroku dochází k nukleofilní reakci mezi fosforem a alkylhalogenidem, následně pak halogenid dealkyzuje kation trialkoxyfosfoniové soli (Schéma 2). Reakce je analogická i pro druhý atom halogenu. Aby k tomuto kroku došlo, je nutné zvýšení teploty z původních 80 °C na 160 °C. Jako boční produkt této reakce se uvolňuje ethylbromid. Ten může sám o sobě opět reagovat s triethylfosfitem. Z tohoto důvodu je reakční aparatura promývána mírným proudem argonu, který odstraňuje těkavý ethylbromid z prostoru aparatury. Produkt je z reakční směsi získán destilací za sníženého tlaku. Tetraethyl methylen-bis(fosfonát) byl získán s výtěžkem 55 % v podobě nažloutlého viskózního oleje.

V druhém kroku syntézy byl tetraethyl methylen-bis(fosfonát) podroben kyselé hydrolýze v prostředí 6 M kyseliny chlorovodíkové. Po uplynutí 24 hodinové reakční doby byl přebytečný chlorovodík odstraněn na RVO. Látka H_4L^1 byla získána v podobě bílého prášku.

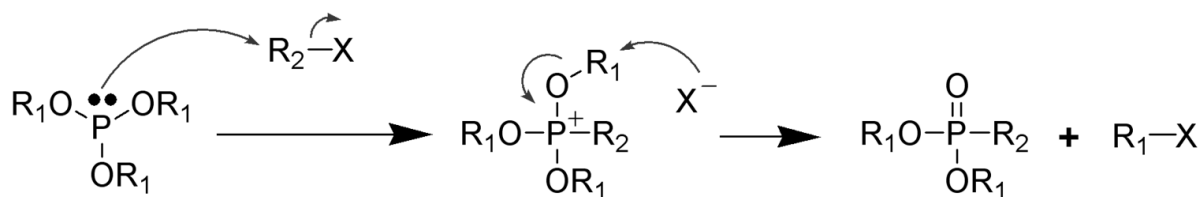


Schéma 2 Mechanismus Arbuzovovi reakce.

4.2.2 Kyselina 4-fosfonobutanová H_3L^2

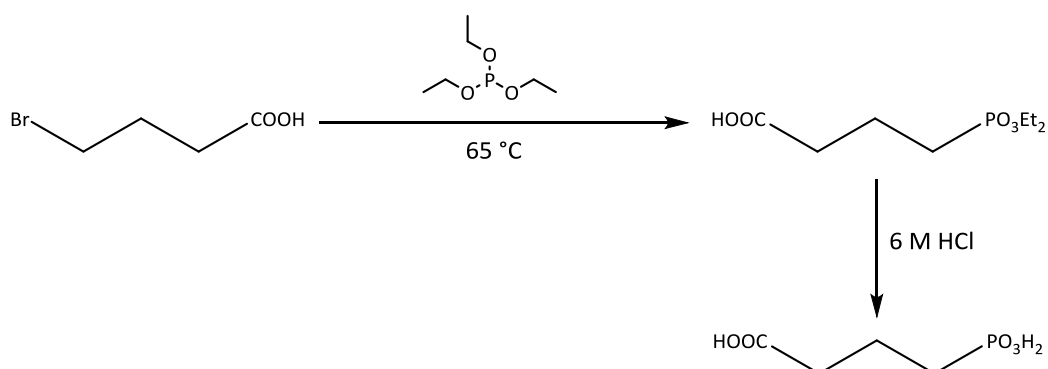


Schéma 3 Chemická rovnice přípravy látky H_3L^2 .

Látka H_3L^3 byla připravena Arbuzovovou reakcí kyseliny 4-brombutanové s triethylfosfitem (**Schéma 3**). Během reakce se jako vedlejší produkt uvolňuje ethylbromid. Ten může opětovně vstupovat do reakce a snižovat tak výtěžek. Je proto nutné jeho kontinuální odstraňování z reakčního prostoru. Čištění produktu bylo prováděno extrakcí mezi chloroformovým roztokem reakční směsi a 1 %-ním roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Produkt byl získán ve formě sodné soli karboxylové kyseliny. Na volnou kyselinu byl převeden pomocí silného katexu (DOWEX 50). Deesterifikace fosfonové skupiny byla provedena kyselou hydrolýzou. Produkt byl následně vysrážen ethanolom. Sloučenina byla připravena se 70 % výtěžkem.

4.2.3 Kyselina 4-hydroxy-4,4-difosfonobutanová – H_5L^3 (disodná sůl)

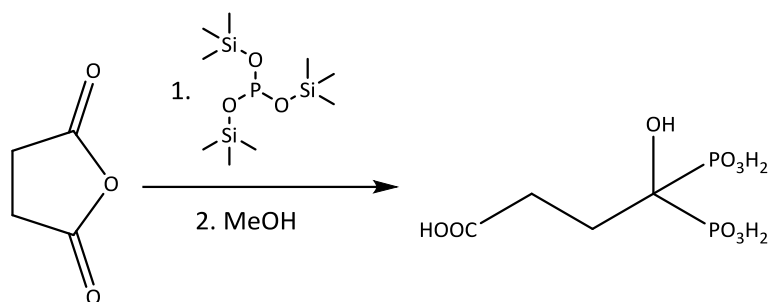


Schéma 4 Chemická rovnice přípravy látky H_5L^3 .

Syntetický postup přípravy látky H_5L^3 byl publikován již dříve (**Schéma 4**). (Guenin et al; 2004) Dva ekvivalenty tris(trimethylsilyl) fosfitu reagují s jedním ekvivalentem anhydridu kyseliny, tím je získán plně silylovaný bis(fosfonát). První ekvivalent tris(trimethylsilyl) fosfitu reaguje s anhydridem kyseliny na bis(trimethylsilyl) α -ketofosfonát a trimethylsilyl karboxylát. Adice druhého ekvivalentu tris(trimethylsilyl) fosfitu na vysoce reaktivní α -ketofosfonát vede ke vzniku silylovaného bis(fosfonátu) (**Schéma 5**). Reakce probíhala za laboratorní teploty po dobu 12 hodin. Následně byla provedena methanolýza, přidáním 30 ml methanolu. Po neutralizaci roztokem hydroxidu sodného na pH 3,1 byl produkt vysrážen přidáním ethanolu jako disodná sůl. Výtěžek reakce byl 63 %.

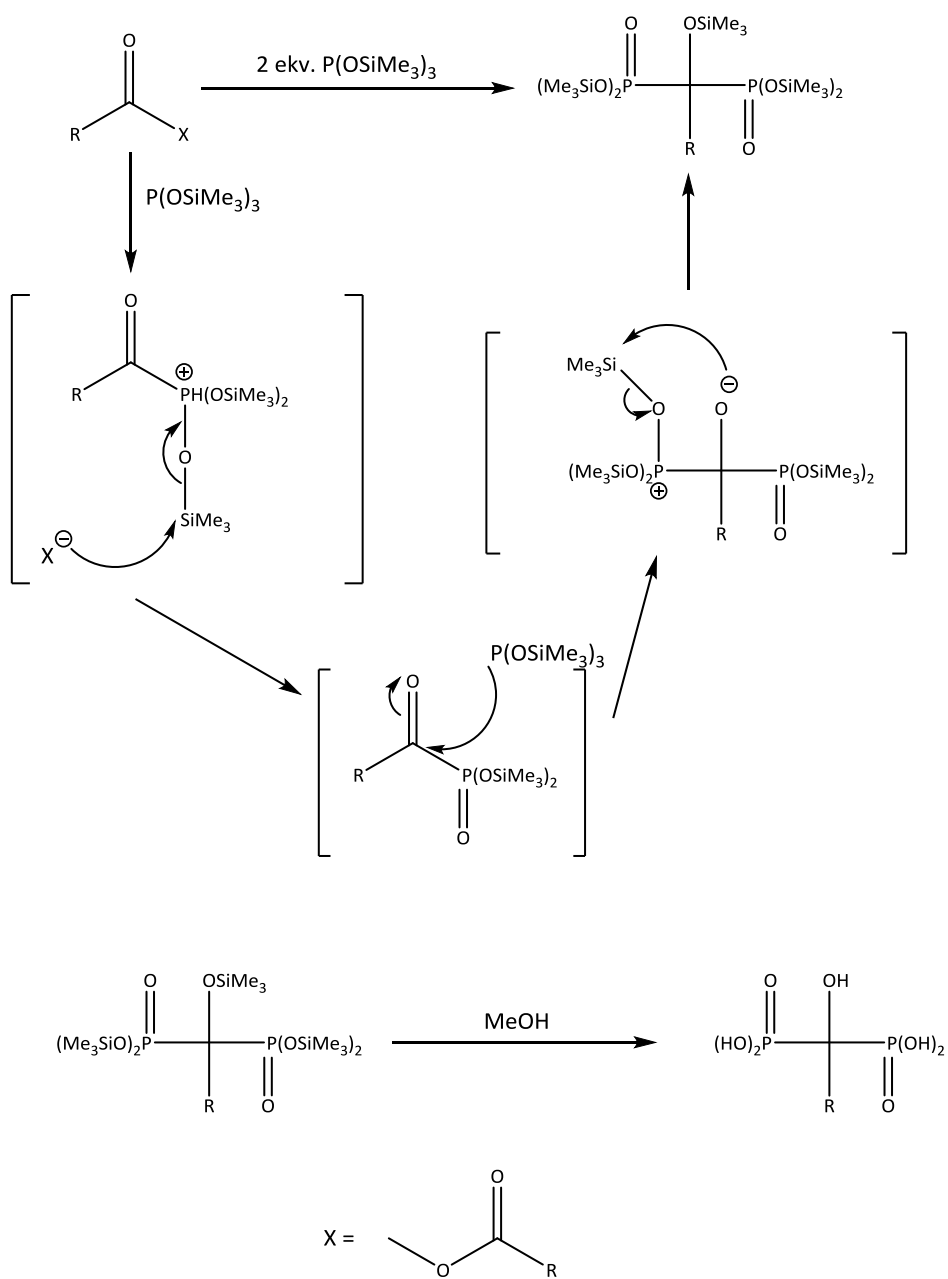


Schéma 5 Mechanismus reakce přípravy látky H_5L^3 . (Guenin et al; 2004)

4.3 Povrchové úpravy koloidního oxidu titaničitého

Za účelem zvýšení stability koloidního oxidu titaničitého byla provedena modifikace jeho povrchu pomocí látek H_4L^1 , H_3L^2 a H_5L^3 . Úkolem těchto povrchových modifikátorů je zabránit srážení částic při změně podmínek v roztoku (změna pH, přidavek kovových iontů). Stabilita byla zkoumána objektivními i subjektivními přístupy (DLS, TEM, AFM). Výsledky experimentů jsou shrnuty níže.

Látka H_4L^1 – Látka nevykazovala stabilizující vlastnosti v žádném intervalu hodnot pH. Důvodem je absence funkční skupiny, která by zajistila zavedení náboje na povrch nanočástic. Docházelo ke vzniku sraženiny, kterou nebylo možné opětovně dispergovat. Sraženinu nebylo možné rozpustit ani změnou hodnoty pH. S takto připravenými částicemi nebyly prováděny další experimenty.

Látka H_3L^2 – Sloučenina nevykazovala stabilizující vlastnosti, při experimentech docházelo ke vzniku bílé sraženiny. Úprava pH nevedla k rozpuštění. U molekuly obsahující jednu fosfonovou skupinu lze očekávat, že nebude mít významnou afinitu k povrchu oxidu titaničitého. (Řehoř et al; 2011) S takto připravenými částicemi nebyly prováděny další experimenty.

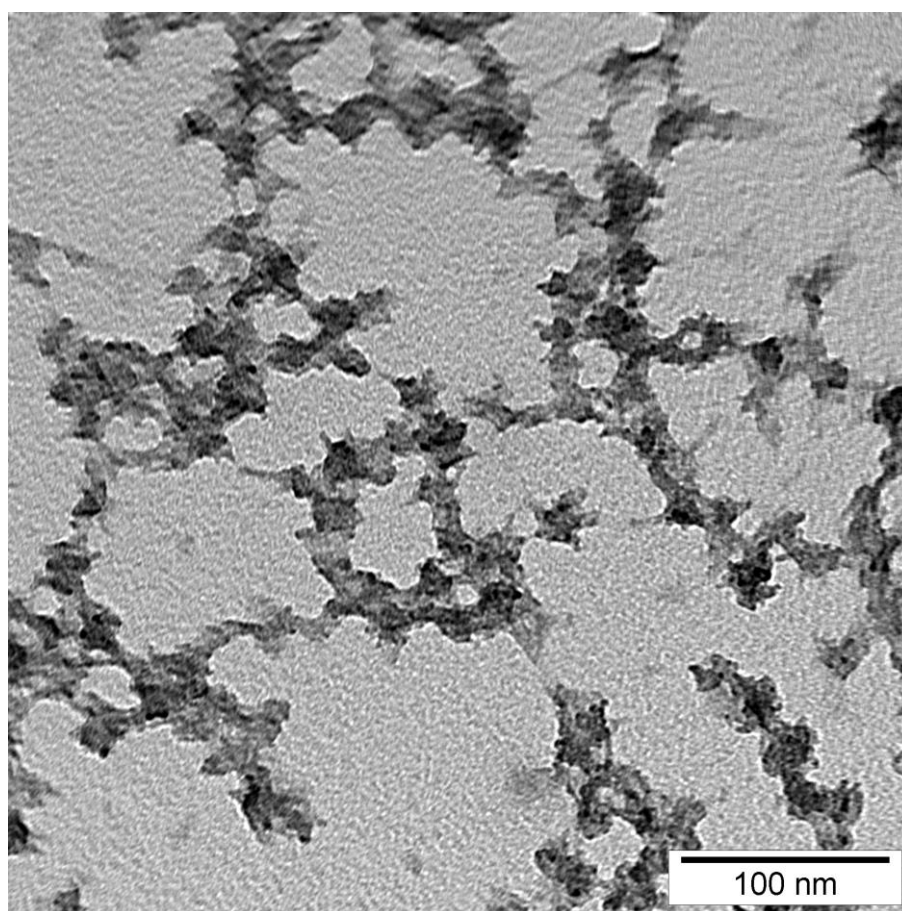
Látka H_5L^3 – Tato sloučenina vykazovala dobré stabilizační vlastnosti. Takto modifikovaný koloid byl dlouhodobě stabilní v oblasti pH 5,5 – 12. Přítomnost dvou fosfonových skupin zajišťuje vysokou afinitu k povrchu oxidu titaničitého. Protonizovatelná karboxylová skupina, která směřuje do roztoku, vnáší na povrch částic náboj. Ten umožňuje rozšířit interval pH, kdy je koloid stálý, i na hodnoty blízké fyziologickým.

Pod hodnotou pH = 5,5 dochází k protonizaci karboxylové skupiny, následně dochází k vysrážení nanočástic. Nad hodnotou pH = 12 je očekávatelné přerozpouštění částic vedoucí ke vzniku sraženiny. Sraženina obsahuje fázi Ti–BP.

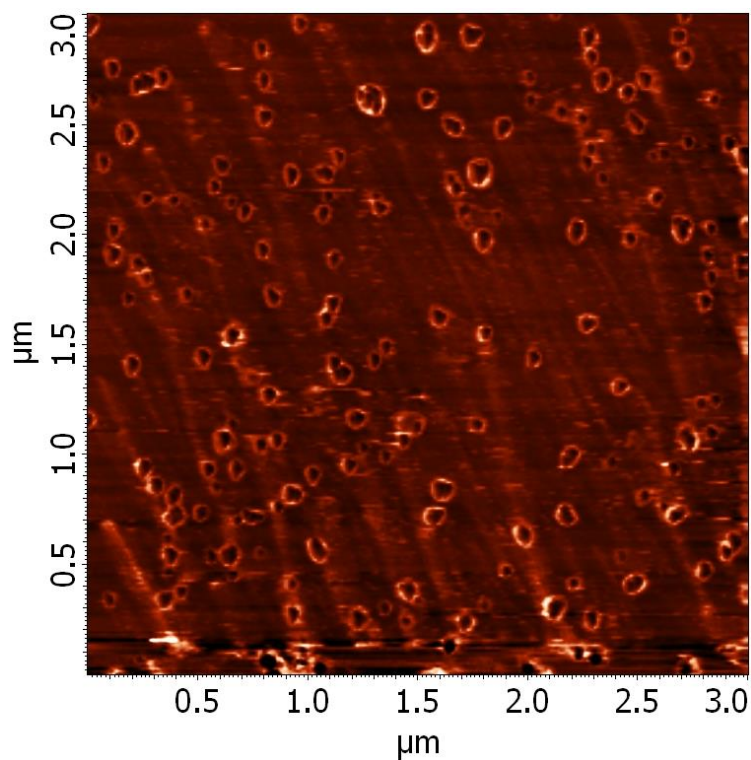
K sedimentaci nedocházelo ani při dlouhodobém skladování při laboratorní teplotě. Nejstabilnější byly koloidy, ke kterým byla látka H_5L^3 přidána v hmotnostních poměrech 1/1 a 1/0,5. Částice modifikované látkou H_5L^3 byly dále používány pro studium stability a byly podrobeny analýze TEM a AFM.

4.3.1 Povrchově modifikovaný koloidní oxid titaničitý

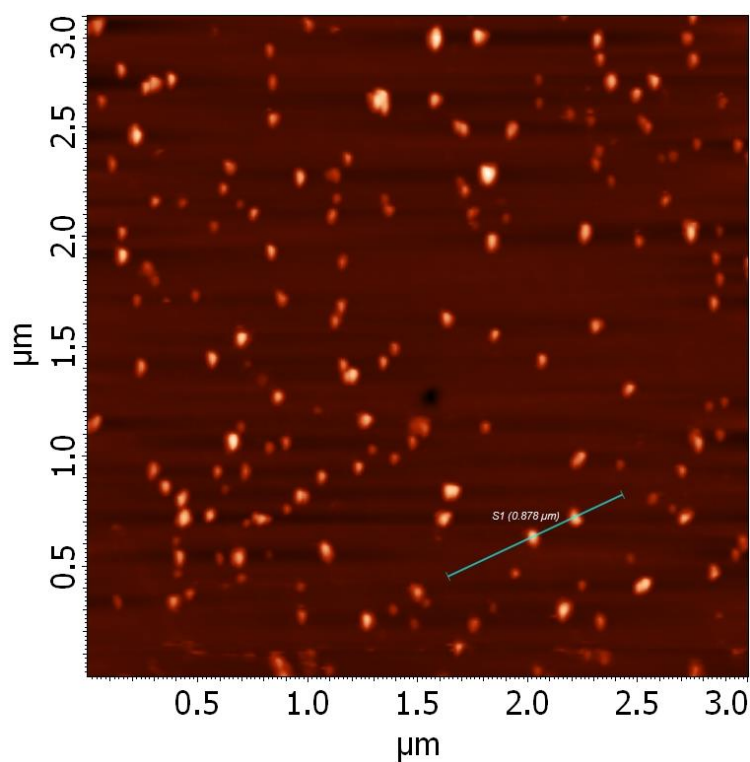
Povrchově modifikovaný oxid titaničitý byl připraven smícháním roztoku modifikátoru s koloidem oxidu titaničitého. Bez ohledu na množství přidaného modifikátoru vykazovaly částice totožné vlastnosti co do velikosti a tvaru. Metodou DLS bylo zjištěno, že velikost částic kolísá v intervalu mezi 20 – 40 nm. Snímky z TEM (**Obr. 9**) ukázali, že částice mají nepravidelný tvar. Pro zpřesnění představy o tvaru a velikosti byly částice podrobeny analýze na AFM (**Obr. 10, 11**). Analýzou dat z AFM byl potvrzen velikostní interval 20 – 40 nm (**Obr. 12**). Dále metoda ukázala, že nanočástice mají přibližně oválný tvar a z výškového profilu, získaného řezem snímku, byla odečtena velikost pro dvě částice cca 25 nm.



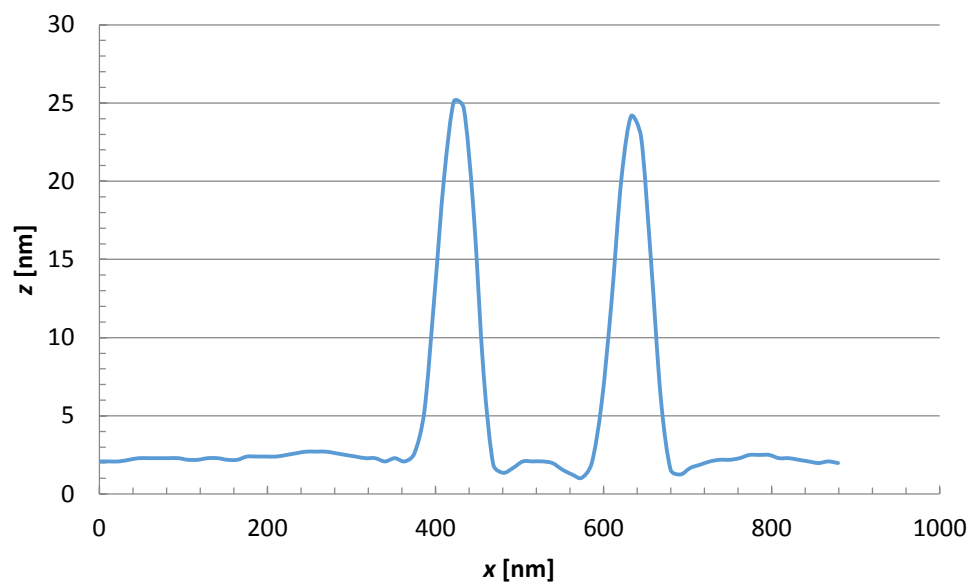
Obr. 9 Koloidní oxid titaničitý povrchově modifikovaný látkou H_5L^3 ($m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{BP}} = 1/1$). Snímek z TEM.



Obr. 10 Koloidní oxid titaničitý povrchově modifikovaný látkou H_5L^3 ($m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{BP}} = 1/1$). Fázový snímek z AFM, velikost skenu $3 \times 3 \mu\text{m}$.



Obr. 11 Koloidní oxid titaničitý povrchově modifikovaný látkou H_5L^3 ($m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{BP}} = 1/1$). Snímek z AFM, velikost skenu $3 \times 3 \mu\text{m}$.

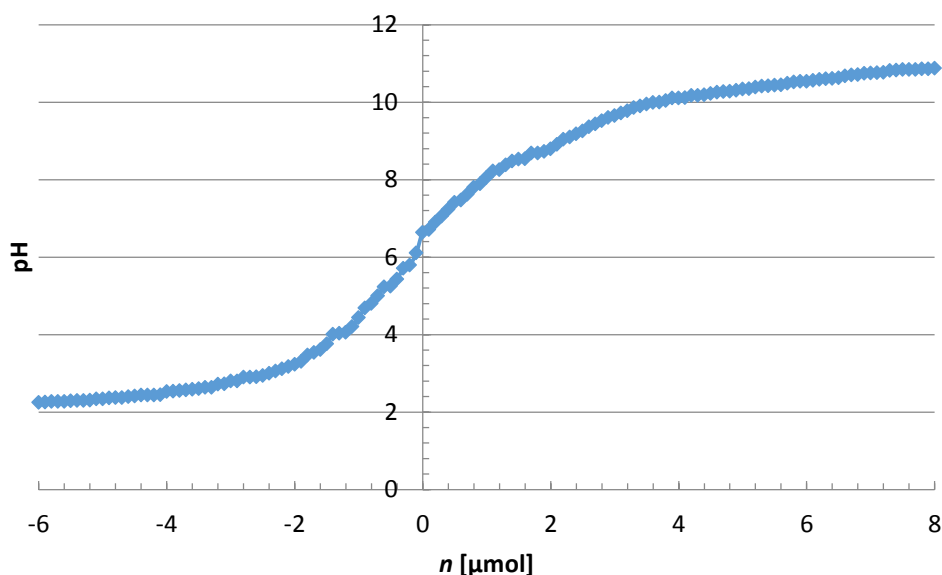


Obr. 12 Výškový profil částic, kterými prochází úsečka S1 z **Obr.11**.

4.4 Studium stability

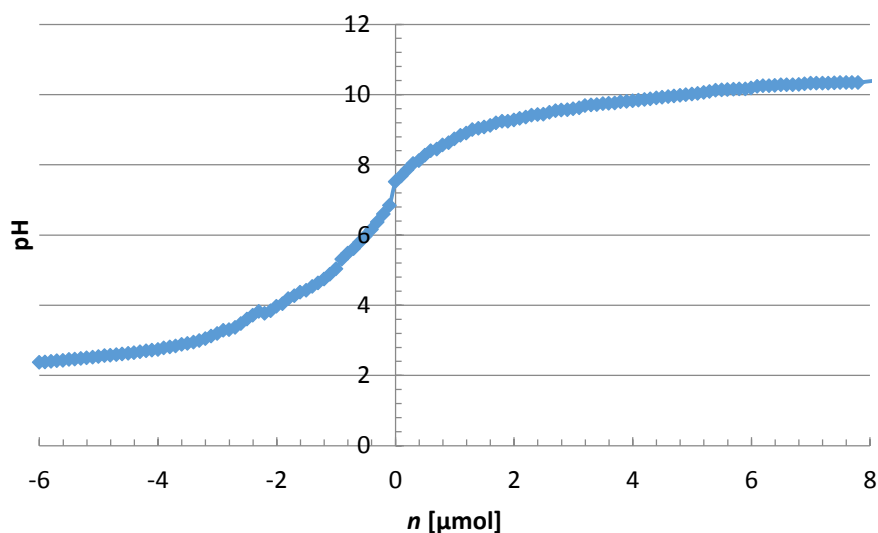
4.4.1 Vliv pH na stabilitu koloidu modifikovaného H_5L^3

Titrovány byly koloidy s poměry nanočástic a modifikátoru 1/1 a 1/0,5 (**Obr. 13, 14**). Koloidy vykazují totožnou oblast stability mezi hodnotami pH 5,5 – 12,5. Mimo tyto hodnoty dochází ke vzniku bílé sraženiny. Z **Obr. 13** a **14** je patrné, že není přítomna pufrační oblast. Množství navázaného povrchového modifikátoru je, pro oba poměry, malé.



Obr. 13 Titrací křivka koloidu oxidu titaničitého, jehož částice byly modifikovány látkou H_5L^3 ($m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{BP}} = 1/1$).

Záporné hodnoty látkového množství n odpovídají přidavku kyseliny. Kladné hodnoty odpovídají přidavku hydroxidu.



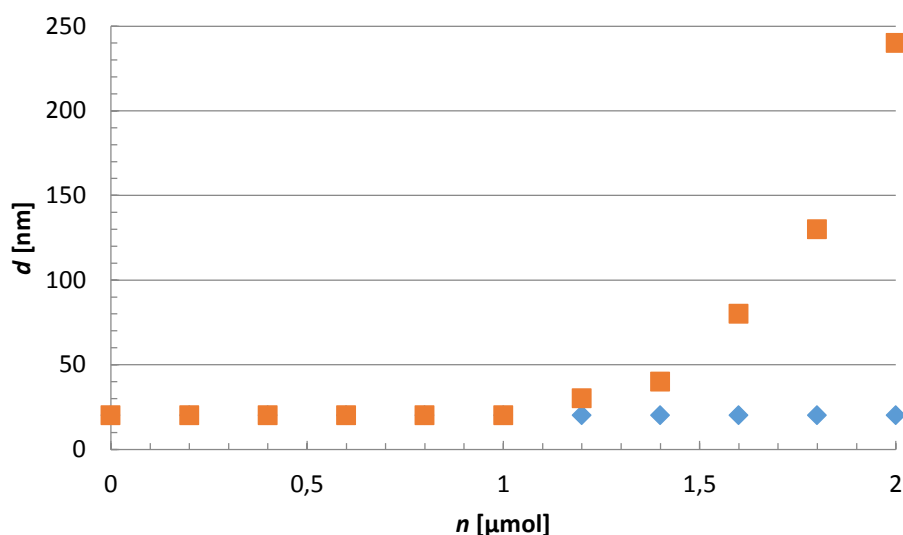
Obr. 14 Titrací křivka koloidu oxidu titaničitého, jehož částice byly modifikovány látkou H_5L^3

($m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{BP}} = 1/0,5$). Záporné hodnoty látkového množství n odpovídají přidavku kyseliny. Kladné hodnoty odpovídají přidavku hydroxidu.

4.4.2 Vliv Ca^{2+} iontů na stabilitu koloidu modifikovaného H_5L^3

Vlastnosti koloidního systému intenzivně ovlivňuje nejen pH ale i přítomnost solí. Soli mají schopnost interagovat s povrchovým modifikátorem. Vliv na stabilitu koloidu spočívá v kompenzaci povrchového náboje. Účinky solí na koloid byly zkoumány prostřednictvím přidavku Ca^{2+} iontů.

Titrovány byly koloidy s poměry nanočástic a modifikátoru 1/1 a 1/0,5 (**Obr. 15**). Stablněji se vůči přidavku vápenatých iontů choval koloid s poměrem nanočástice/modifikátor 1/1. To je možné vysvětlit větším pokrytím povrchu částic modifikující látkou. Vápenaté ionty kompenzují povrchový náboj. Na povrchu částic se však nachází ještě dostatečný počet molekul, aby se částice udržely v roztoku.



Obr. 15 Graf závislosti přidavku CaCl_2 na růstu velikosti částic. Titrovány částice $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{BP}} = 1/1$ (modrá) a $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{BP}} = 1/0,5$ (oranžová).

5 Závěr

V rámci této diplomové práce byl připraven koloidní oxid titaničitý, jehož nanočástice mají rozměry v rozmezí 20 – 40 nm. Koloid byl charakterizován pomocí DLS a TEM.

Následně byly připraveny čtyři chemické sloučeniny – **tetraethyl methylen-bis(fosfonát)**, **kyselina methylen-bis(fosfonová) H_4L^1** , **kyselina 4-fosfonobutanová H_3L^2** a **kyselina 4-hydroxy-4,4-difosfonobutanová H_5L^3** . U všech připravených sloučenin byla provedena plná chemická charakterizace.

Látky **H_4L^1** , **H_3L^2** a **H_5L^3** byly použity k povrchové modifikaci nanočástic koloidního oxidu titaničitého za účelem zlepšení stability koloidu. Bylo zjištěno, že látky **H_4L^1** a **H_3L^2** nevykazují stabilizující efekt. U látky **H_5L^3** byly zjištěny vynikající stabilizující vlastnosti. Dále pak bylo zjištěno, že povrchovou modifikací nedochází ke změně tvaru a velikosti nanočástic.

Koloid s částicemi modifikovanými sloučeninou **H_5L^3** ($m_{TiO_2}/m_{BP} = 1/1$ a $m_{TiO_2}/m_{BP} = 1/0,5$) byl titrován v bazické i kyselé oblasti pH. Bylo zjištěno, že koloid je stabilní v oblasti pH 5,5 – 12,5. Mimo tuto oblast dochází k vysrážení oxidu titaničitého a ztrátě koloidních vlastností. Následně byl modifikovaný koloid titrován roztokem Ca^{2+} iontů. Z měření vyplynulo, že vyšší stabilitu vykazuje koloid s poměrem oxid $m_{TiO_2}/m_{BP} = 1/1$.

6 Literatura

Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, vol. 293, pp. 269–271.

Bréchnignac, C., Houdy, P. & Lahmani, M. 2007. *Nanomaterials and nanochemistry*. New York: Springer.

Fujishima, A. & Honda, K. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, vol. 238, pp. 37–38.

Fujishima, A. & Zhang, X. 2006. Titanium dioxide photocatalysis. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, pp. 750–760.

Fujishima, A., Rao, T. & Tryk, D. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 1, pp. 1–21.

Goodeve, C. & Kitchener, J. 1938. Photosensitisation by titanium dioxide. *Transactions of the Faraday Society*, vol. 34, pp. 570–579.

Greenwood, N. & Earnshaw, A. 1993. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium.

Guenin, E., Degache, E., Liquier, J. & Lecouvey, M. 2004. Synthesis of 1-Hydroxymethylene-1,1-bis(phosphonic acids) from Acid Anhydrides. *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2004, pp. 2983–2987.

Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. 2005. TiO₂ Photocatalysis. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 8269–8285.

Hassan, P., Rana, S. & Verma, G. 2015. Making Sense of Brownian Motion. *Langmuir*, vol. 31, pp. 3–12.

Hošek, J. 2011. *Úvod do nanotechnologie*. Prague: Czech Technical University.

Hou, J., Dong, G., Ye, Y., Chen, V. & Bujoli, B. 2014. Laccase immobilization on titania nanoparticles and titania-functionalized membranes. *Journal of Membrane Science*, vol. 452, pp. 229–240.

Chen, X. & Mao, S. 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2891–2959.

Kat, S. & Masuo, F. 1964. *Kogyo Kagaku Zasshi*.

Kato, S. & Mashio, F. 1956. *Abtr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan*.

Kolář, M., Měšťánková, H., Jirkovský, J., Heyrovský, M. & Šubrt, J. 2006. Some aspects of physico-chemical properties of TiO₂ nanocolloids with respect to their age, size, and structure. *Langmuir*, vol. 22, pp. 598–604.

Kvítek, L., Novotný, R. & Píkal, P. 1998. Stanovení velikostní distribuce částic anorganických disperzí metodou dynamického rozptylu světla. *Chemické listy*, vol. 92, pp. 431–433.

Lees, A., Kresinski, R. & Platt, A. 2004. Complexes of (EtO)₂P(O)CH₂P(O)(OEt)₂ with lanthanide nitrates. *New Journal of Chemistry*, vol. 28, pp. 1457–1463

Ohama, Y. & Gemert, D. 2011. *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP*. Dordrecht, Netherlands: Springer.

Pelaez, M., Nolan, N., Pillai, S., Seery, M., Falaras, P., Kontos, A., Dunlop, P., Hamilton, J., Byrne, J., O'Shea, K., Entezari, M. & Dionysiou, D. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 331–349.

Queffelec, C., Petit, M., Janvier, P., Knight, D. & Bujoli, B. 2012. Surface modification using phosphonic acids and esters. *Chemical Reviews*, vol. 112, pp. 3777–3807.

Řehoř, I., Kubíček, V., Kotek, J., Hermann, P., Száková, J. & Lukeš, I. 2011. Modification of nanocrystalline TiO_2 with phosphonate- and bis(phosphonate)-bearing macrocyclic complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2011, pp. 1981–1989.

Řehoř, I., Vilímová, V., Jendelová, P., Kubíček, V., Jiráček, D., Herynek, V., Kapcalová, M., Kotek, J., Černý, J., Hermann, P. & Lukeš, I. 2011. Phosphonate-Titanium dioxide assemblies. *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 54, pp. 5185–5194.

Soga, T. 2006. *Nanostructured materials for solar energy conversion*. 1st ed. Boston: Elsevier.

Poděkování

Tak a je konečně dopsáno.

Nejdražší rodino, vážení kolegové, drazí přátelé,
vám všem patří mé poděkování za to, že jsem vůbec mohl studovat vystudovat, že jsem měl příjemné a inspirativní pracovní prostředí a v neposlední řadě, že jsem si uchoval zdravý rozum.

Maminko, tobě děkuji za to, co jsi mi i přes nemalé osobní oběti dopřála klid, finanční zabezpečení a vůbec rodinou pohodu. Nejsem si jist, zda ti to budu schopen vůbec někdy oplatit.

Vojto, děkuji ti za to, že jsi mě přibral do pracovního kolektivu laboratoře „19“. Děkuji ti za zodpovědné a pečlivé vedení mých experimentálních kroků a vysvětlení všeho, co mě zajímalo.

Pane Míro, tobě děkuji za tvůj čas a trpělivost, které jsi mi věnoval a nikdy nereptal nad svým ztraceným časem.

BJ (alias Václav K.) tobě děkuji za odpovědi na mé otázky, kterými jsem tě bombardoval. Děkuji ti za krásný sarkastický humor, kterým vládneš. Velice mě těší, že jsem se mohl s tebou seznámit a diskutovat na rozličná témata.

Velice děkuji i tobě Ondro, za změření MS spekter a za velké množství zajímavých informací z chemického i biologického světa.

Mé poděkování patří i Sandrovi, bez změření NMR by tato práce jistě nevznikla.

Nesmím také opomenout Elišku a Maria. Ti udržovali mé duševno v dobré kondici, o populaci neuronů se to však říci nedá.

Děkuji také panu doktoru Hraníčkoví za změření AAS, doktoru Ondřeji Kamanovi za snímkování TEM a panu doktoru Matějčíčkovi za změření a zpracování snímků z AFM.

Děkuji i Nano Soně za domluvení měření na TEM.